

Санкт-Петербургский государственный университет

Евенкова Татьяна Дмитриевна

Выпускная квалификационная работа

«Оценка биоаккумуляции тяжелых металлов некоторыми гидробионтами как основа для мониторинга экологического состояния водоема (на примере озер национального парка «Смоленское Поозерье»)».

Бакалавриат:

Направление 05.03.06 «Экология и природопользование»

Основная образовательная программа СВ.5024 «Экология и природопользование»

Научный руководитель:
доцент кафедры экологической
геологии СПбГУ, кандидат
геол.-мин. наук,

Зеленковский Павел Сергеевич



Санкт-Петербург
2021

Содержание

Введение	3
Глава 1. Литературный обзор	6
Глава 2. Физико-географическое описание	15
Глава 3. Материалы и методы исследования	21
Глава 4. Результаты исследования	24
Заключение	35
Благодарности	37
Список литературы	38
Приложения	45

Введение

Актуальность работы. Основной проблемой современного мира является загрязнение окружающей среды различными поллютантами природного и искусственного происхождения. Данный процесс неизбежен в наших реалиях, и перед людьми часто стоит выбор между сохранением природной целостности или улучшением жизненных благ. Сейчас мы не можем говорить о выработанной системе сохранения баланса между природой и человеком в силу ограниченности знаний и технологий нашего времени. Все больше появляется мест, подвергающиеся антропогенному воздействию. Такое влияние оставляет отпечаток в природном цикле и длительное время может участвовать в круговороте веществ. Увеличение количества промышленных предприятий, химических производств, полигонов, а также прогрессирующая химизация сельского хозяйства и др. приводят к нарастанию количества тяжелых металлов, попадающих во все географические оболочки Земли за счет различных отходов. Поэтому важной целью современной экологии является выделение «эталонных» территорий, на которых действие загрязнителей остается минимальным. Такая территория необходима при выделении негативных эффектов от действия токсичных элементов для сравнения загрязненных районов.

По рейтингу регионов Центрального федерального округа, Смоленская область характеризуется сравнительно низким уровнем выбросов, образования отходов и незначительным сбросом сточных вод (Прокопьев, Витухин, 2019). Из восемнадцати регионов Смоленская область стоит на четвертом месте в рейтинге состояния окружающей среды, что говорит об относительно «чистой» среде обитания. Таким образом, национальный парк «Смоленское Поозерье», находящийся в пределах Смоленской области, тоже имеет низкую антропогенную нагрузку. Дополнительно к этому, национальный парк был включен в единую мировую сеть биосферных резерватов. Это указывает не только на чистоту и ценность территории, но и на особую необходимость в постоянном экологическом мониторинге. Наш интерес распространяется на выявление локальных загрязнений, которые могут привести и к общему ухудшению экологического состояния региона, а именно загрязнение водоемов тяжелыми металлами.

В качестве интегрального показателя состояния водного объекта, часто принимаются донные осадки. Они являются депонирующей средой, в которой могут накапливаться различные поллютанты, в отличие от воды, где залповое загрязнение очень быстро сходит на нет и может быть не зарегистрировано в результате регулярного мониторинга. Однако, зачастую, в условиях невысоких содержаний потенциальных поллютантов, а также больших по размерам объектов, сложно выделить незначительное

загрязнение на локальном участке без полноценного картирования всей тощи донных осадков. Использование данной среды в качестве объекта для мониторинга достаточно трудоемко из-за большого количества полевых и лабораторных работ. Поэтому, в рамках мониторинга, необходим такой интегральный метод, который показывал бы состояние всего объекта, при этом минимизировав количество проб и лабораторных определений. До настоящего времени оценка загрязнения донных осадков загрязнителями затруднена, так как отсутствует нормативная база. Поэтому выводы о загрязненности осуществляются путем выявления токсического воздействия методом биоиндикации. Содержание тяжелых металлов в гидробионтах может служить альтернативным интегральным показателем состояния всего водного объекта. Данная методика может стать более эффективной для быстрого выявления экотоксикантов на объекте в целом. Для оценки возможности применения этого метода, выбора объекта для индикации был выбран район, не подвергнутый загрязнению от антропогенного источника, поэтому работы были проведены на территории национального парка «Смоленское Поозерье».

Биосферный заповедник национальный парк "Смоленское Поозерье" является важным звеном при проведении фоновой мониторинга на федеральном уровне, наравне с еще несколькими биосферными резерватами в нашей стране. Проведение мониторинга, а также разработка новых методов и приемов является важнейшей задачей для контроля и оценки качества окружающей среды. Отметим, что в обзоре фоновой состояния окружающей среды (Обзор фоновой..., 2020) не оценивается состояние крупных представителей водных организмов. Тогда как токсичные концентрации тяжелых металлов в ихтиофауне могут указывать на функциональные нарушения во всей водной экосистеме.

Целью исследования является определение закономерностей биоаккумуляции и распространения тяжелых металлов по трофическим сетям, использование ихтиофауны в качестве объекта для оценки качества водной среды.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Отбор и подготовка проб.
2. Выявление тяжелых металлов в мышечной ткани и печени рыб.
3. Анализ полученных данных. Заключение о характере накопления тяжелых металлов в рыбе.
4. Определение фоновых значений тяжелых металлов в рыбе озера Букино.

5. Определение возможности использования гидробионтов для экологического мониторинга национального парка.

Глава 1. Литературный обзор

Способ деления химических элементов на тяжелые металлы (ТМ) настолько многообразен, что мы можем наблюдать сильно варьирующее количество элементов, входящих в группу ТМ. Элементы разделяют по атомной массе, плотности, токсичности, распространенности в природе, часто металлоиды тоже входят в данную группу. Тяжелые металлы могут влиять практически на весь организм, где играют двойную роль - положительную (в небольших концентрациях необходимы для нормального функционирования организма) и отрицательную (при превышении нормы происходит нарушение физических и химических процессов, происходящих в теле живого существа). ТМ оказывают токсическое, канцерогенное действие, а также, благодаря кумулятивному эффекту, могут накапливаться в теле особи и изменять генетическую особенность организма (Теплая, 2013).

В водных системах катионы тяжелых металлов представлены во взвешенном (по большей части переносится именно эта форма), в мелкодисперсном состоянии и находятся в растворенных соединениях. В растворах ТМ встречаются в виде свободных ионов или в составе комплексных соединений. Наиболее биодоступной формой металлов, вызывающая токсичность, является растворенная ионная форма. В основном тяжелые металлы концентрируются в донных отложениях и в гидробионтах (Борисков и др., 2016). Тяжелые металлы накапливаются в тканях и органах гидробионтов и становятся токсичными, когда их концентрации достигают определенных пороговых значений, которые варьируются в зависимости от химических свойств металла, таксономической принадлежности, стадии жизни организма, кормовой базы, физико-химической особенности водоема, продолжительности воздействия и концентрации ТМ. Устойчивость к загрязнению зависит от генетической структуры популяции. Популяция должна быть генетически разнородной, чтобы обладать способностью подстраиваться под изменения условий среды обитания. Географически ограниченные популяции уязвимы к инбридингу, демографической стохастичности и генетическому дрейфу, что приводит к снижению эволюционного потенциала и увеличению вероятности вымирания (Woody, O'Neal, 2012). Донные отложения формируют химический фон, служащий первым звеном в пищевых цепях. Все вещества, в том числе и токсичные, поступают в организм рыб преимущественно с пищей, однако через тонкие стенки жабр так же поступает большое количество химических веществ. Моллюсками катионы металлов поглощаются из воды, но интоксикация организма происходит за счет кожной адсорбции ионов из воды (Соловых и др., 2009). Концентрация ТМ может снижаться с повышением трофического уровня, исключением

является ртуть. Однако в большинстве случаев наблюдается биомагнификация, т.е. увеличение концентрации тяжелых металлов на каждом уровне трофической цепи. Стоит отметить, что рыбы, находящиеся на вершине пищевой цепи, могут кумулировать высокотоксичные вещества даже в слабо загрязненных условиях. По другим источникам металлы в организме рыб распределяются неравномерно (Евтушенко, Дудник, 2014). Интенсивность накопления соединения зависит от необходимого количества элементов для нормальной жизнедеятельности организма (дыхание, выделения и др.). Информация о характере накопления ТМ остается неоднородной. Также у различных видов рыб из одного и того же водоема накопление ТМ может происходить неодинаково. Пресноводные моллюски принимают участие в трансформации, деструкции органических веществ и миграции тяжелых металлов, через них проходят микроэлементы, которые потом откладываются в донных отложениях. По характеру накопления тяжелые металлы распределяют на равномерно распределяющиеся и локально концентрирующиеся. Накопление происходит во многих органах и тканях организмов водной биоты (чаще всего в печени, почках, селезенке) (Крючков, 2004). Закономерности биоаккумуляции ТМ определяются физико-химическими свойствами водоема и сезонностью. Токсичное содержания ТМ разрушительно воздействует на популяцию рыб, поскольку влияют на темпы роста, способность к выживанию и внешнюю морфологию (Sfakianakis et al, 2015). Тяжелые металлы отрицательно влияют на различные метаболические процессы в развивающихся рыбах, что приводит к задержкам развития или гибели наиболее чувствительных особей. Тяжелые металлы, накопленные в жабрах, влияют на процесс дыхания и осморегуляцию, вызывая клеточное повреждение жаберных клеток. Рейтинг кумуляции ТМ следующий: Fe>Zn>Pb>Cu>Cd>Hg, никель так же стоит после железа по характеру накопления (Naz, Javed, 2013). Этот порядок показывает какие металлы больше всего накапливаются в организме. Таким образом, концентрации свинца и цинка могут быть довольно высокими по сравнению с другими потенциальными загрязнителями (Jezierska, Witeska, 2006). Влияние токсичных концентраций приоритетных веществ, таких как: кадмий (Cd), медь (Cu), цинк (Zn), никель (Ni), хром (Cr), свинец (Pb) – и их распространение в организме рыб мы рассмотрим ниже.

- Кадмий токсичен для всех форм жизни, включая микроорганизмы, высшие растения, животных и людей. В основном накапливается в печени, в почках и в жабрах. Например, накопления кадмия у карпа (*Cyprinus carpio*) происходит в следующем порядке: почки> печень> жабры. Аналогичная картинка прослеживается и у лягушкового клариевого сома (*Clarias batrachus*) (Kumar, Singh, 2010). По другим

исследованиям у карпа (*Cyprinus carpio*) и плотвы (*Rutilus Rutilus*) наибольшие концентрации кадмия находились в почках, затем жабрах, кишечнике и печени (Annabi et al, 2013). Отличие порядка кумуляции ксенобиотика связана со множеством факторов, связанных с физико-географическими особенностями водоема. Несмотря на то, что данные о наиболее аккумулирующих органах варьируются, основные органы-мишени для ТМ остаются одинаковыми. Небольшие количества кадмия могут вызывать структурные и функциональные изменения в различных жизненно важных органах, включая печень, почки, жабры и кишечник. Несмотря на это микроэлемент может биокумулироваться так же и в гонадах рыб, что может приводить к репродуктивным нарушениям (Annabi et al, 2013). Токсичные концентрации микроэлемента нарушают ферментативные процессы организма, функциональную способность печени, которая впоследствии не справляется с биотрансформацией и обезвреживанием веществ. Развиваются воспалительные реакции почек при хроническом влиянии (Назарова, 2010), образуются очаги некрозов, появляются признаки иммунодефицита, меняется липидный обмен и окислительный гомеостаз, что снижает адаптивный потенциал рыб (Силкина, Микряков, 2005). В первую очередь Cd нефротоксичен, но при хроническом воздействии – гепатотоксичен. Кроме того, кадмий ухудшает работу щитовидной железы, являясь эндокринным разрушителем. Антагонистические отношения кальция и кадмия приводят к острой гипокальциемии, снижению роста, нарушению развития и поведения. Кальций и кадмий, ввиду одинаковых по знаку электрических зарядов и схожести ионных радиусов, способны взаимно подавлять присущее каждому из них действие. В основном ксенобиотик попадает в клетки через кальциевые каналы, после чего взаимодействует с ферментами, что и вызывает угнетение работы клетки (Kumar, Singh, 2010). Отмечается, что чем выше температура и кислотность воды, тем лучше происходит процесс накопления кадмия. Цинк повышает токсичность кадмия для водных беспозвоночных. Однако высокие концентрации кальция в воде защищают гидробионтов от поглощения кадмия. Попадая в организм, кадмий приводит к изменению естественного содержания цинка. Стоит отметить, что чувствительность к кадмию у рыб неодинаковая, наиболее восприимчивы лососевые.

- Медь играет важную роль в метаболической функции организма и в клеточном дыхании; однако она становится токсичной, если рыба подвергается воздействию более высоких концентрации в течение длительного периода. Медь входит в состав многих ферментов, ответственных за необходимые процессы для поддержания

жизни, также она необходима для функционирования нервной системы и для синтеза гемоглобина (Woody, O'Neal, 2012). С точки зрения токсичности, как избыток Cu, так и дефицит может нарушать метаболическую функцию, создавая минеральный дисбаланс в обменных процессах. Так, дефицит меди может привести к анемии, желудочно-кишечным нарушениям, аневризме аорты и аномалиям развития костного скелета. Попадая в клетки, медь присоединяется к белкам и нуклеиновым кислотам, а ее избыток может ассимилироваться и накапливаться в органах организма (Padrilah et al, 2018). Было обнаружено, что рыбы и ракообразные в 10-100 раз более чувствительны к токсичности меди, чем млекопитающие. Накапливается в различных органах (печень, почки, жабры, сердце, кишечник), наиболее высокие концентрации содержатся в печени рыб. Снижает активность ферментов у планкто- и бентофагов (Филиппов, Голованова, 2010). В воде Cu существует в различных формах, но самой токсичной считается Cu^{2+} . Токсичность меди для водных организмов варьируется в зависимости от:

- 1) Жесткости воды. Наиболее вредное воздействие на организмы наблюдается в мягкой воде. Воды богатые Ca и Mg снижают биодоступность меди.
- 2) pH. Медь более токсична в кислых условиях среды.
- 3) Растворенный органический углерод. Образует соединения, в состав которой входит медь, тем самым снижает ее концентрацию.

Избыток ионов Cu приводит к отложениям различных комплексных соединений в клетках печени и в дальнейшем к ее циррозу. Замедляет скорость пищевой реакции, также влияет на обонятельную систему рыб. Некоторые соли меди проявляют свою токсичность при низких концентрациях. Высокие концентрации меди приводят к репродуктивным нарушениям, снижению роста, ухудшению обоняния, изменению поведения и способности ориентироваться. Также высокотоксичный элемент влияет на сердечно-сосудистую и нервную систему рыб. Помимо этого, воздействие Cu влияет на производство сперматозоидов и яйцеклеток. Существует разница в регуляции Cu у морских и пресноводных рыб, обусловленная внекишечным поглощением меди у морских рыб (осмотический гомеостаз), в то время как пресноводные рыбы накапливают медь главным образом через пищевой путь. Кислотность и температура водоема влияют на токсичность меди. Микроэлемент неблагоприятно воздействует на водоросли, зоопланктон и мидии, данная особенность может привести к снижению кормовой базы рыб.

- Цинк является вторым по распространенности после железа, микроэлемент встречается почти в каждой клетке, а также во многих ферментах, живого организма

и участвует в синтезе нуклеиновых кислот. Цинк катализатор ряда металлоферментов, а также необходимый элемент для метаболизма организма. Более того, тяжелый металл участвует в более сложных процессах организма, таких как: иммунная система и клеточная сигнализация. Стоит отметить, что токсичность цинка зависит от температуры водоема; чем выше температура, тем выше негативный эффект от повышенной концентрации ТМ. При хроническом воздействии накапливается в мышечной ткани, жабрах и почках. При накоплении высокой концентрации цинка появляются проблемы с дыханием, а в худших случаях происходит смерть от гипоксии (Kori-Siakpere et al, 2008). Молодые особи рыб сильнее подвержены токсичности цинка. Снижается активность ферментов у хищников, меняется функция почечной ткани, нарушается репродуктивная способность. Влияет на выводимость, выживаемость и гематологические показатели (снижение уровня гемоглобина), также высокие концентрации металла могут влиять на поведенческие особенности. Например, в органах и тканях карпа, при длительном воздействии поллютантов, Zn является наиболее кумулирующим веществом (Крючков, 2004). Известно, что токсичность цинка снижается в жесткой воде.

При комплексном воздействии Cu и Zn заметно уменьшение пищевой привлекательности, при их повышенной концентрации рыбы перестают питаться через пару дней. Наличие данных ионов в воде может воздействовать на центральную нервную систему (Кузьмина, Шишин, 2007).

- Хром. В зависимости от физико-химических характеристик встречается в окружающей среде в трех формах: двухвалентный, трехвалентный и шестивалентный хром, причем Cr(III) и Cr(VI) являются наиболее устойчивыми. Трехвалентный хром играет важную роль в углеводном обмене организма. Шестивалентный хром является высокотоксичным и классифицируется как канцероген I группы, обладающий мутагенными и тератогенными свойствами. Эта форма хрома стала распространенной в ходе изменений, вызванным антропогенным фактором. Нахождения наиболее отравляющей формы хрома в водоеме может возникать вследствие плохой обработки сточных вод промышленного происхождения (Мусаев, 2011). Накопление элемента происходит в основном в печени, почках и жабрах рыб, в то время как в мышечной ткани почти не кумулируется (Aslam, Yousafzai, 2017). Как физико-химические свойства воды, так и сезонные изменения являются основными факторами, ответственными за характер накопления хрома. Высокие концентрации хрома у рыб вызывают следующие эффекты: гематологические, гистологические и морфологические

изменения, ингибирование (замедление роста), нарушение иммунной системы. Высокие концентрации Cr(VI) снижает гемоглобин, количество эритроцитов, лимфоцитов и лейкоцитов. Было выявлено анемическое состояние рыбы, вызванное дефицитом железа. Токсичные концентрации хрома могут менять структуру клеток кишечника и изменять скорость транспортирования глюкозы. Вызывает генотоксический эффект и нарушение эндокринной системы. После отравления у рыб меняется поведение; их движения становятся хаотичными, некоторые особи могут перестать питаться. Отмечается, что чувствительность рыб зависит от ее вида и других факторов среды. Так, пресноводные виды менее чувствительны к хрому, чем морские представители ихтиофауны. Точные причины гибели и повреждения рыб многочисленны и зависят главным образом от сочетания времени и концентрации. У рыб семейства карповых нарушалась осморегуляция под воздействием высоких концентраций трехвалентного хрома (Aslam, Yousafzai, 2017).

- Никель. Максимально накапливается в жабрах. Избыток его вызывает отравление, при этом жаберы покрываются темной слизью. При высокой концентрации никеля рыба испытывает стресс и опускается на дно, после чего мучительно умирает. Катион может вызывать дискоординацию движения (Аринжанов и др., 2016). Тяжелый металл попадет в кровь через жаберы, его токсичные концентрации могут нарушить нормальный обмен веществ организма. Может вызывать гистопатологические изменения в организме (Authman et al, 2015). У мальков карпа под воздействием высоких концентраций микроэлементов наблюдались изменения в параметрах крови (снижение эритроцитов, лейкоцитов и гемоглобина).
- Свинец. Аккумулируется в различных тканях, наибольшее содержание встречается в мышцах и печени. Токсичность Pb близка к Zn. Хроническое отравление приводит к изменению белков головного мозга. Возможны раковые заболевания почек, катион блокирует различные биохимические реакции. Большую чувствительность к Pb испытывают бенто- и планктофаги, однако, несмотря на это, плотва устойчива к этому тяжелому металлу (Голованова, Урванцев, 2014). Водные организмы биоаккумулируют Pb через пищу, хотя существуют доказательства того, что накопление свинца в рыбе происходит непосредственно из воды (Sfakianakis et al, 2015). Гематологические и неврологические заболевания являются основными токсическими эффектами при хроническом воздействии свинца на рыбу. Так же было выявлено, что в летний период, когда температура воды достигает своего пика,

накопление свинца и кадмия происходит интенсивнее, чем в другие времена года (Jezierska, Witeska, 2006).

Cd, Cu, Pb, Zn, Ni являются высокотоксичными элементами для водной биоты, особенно пресноводной. При этом Pb и Cd – ксенобиотики, Cr – канцероген, в то время как Cu, Zn и Ni являются необходимыми микроэлементами, регулирующими жизнеспособность ихтиофауны. Свинец и кадмий определены как неэссенциальные элементы (Евтушенко, Дудник, 2014). За счет функционирования компенсационных механизмов рыба может некоторое время адаптироваться к небольшому изменению концентраций этих ксенобиотиков. Стоит подчеркнуть, что в мягкой воде даже низкие концентрации некоторых ТМ могут быть смертельны для чувствительных видов рыб (Лукьяненко, 1967), при снижении жесткости, pH воды и повышении температуры токсические свойства ТМ усиливаются. Отмечено снижение иммунитета, изменение поведения, темпа роста – общее угнетение организма (Новиков, Маркова, 2009). Однако распределение металлов зависит не только от физико-химических свойств металлов, но и от видовой специфики рыб, что следует учитывать при исследовании объекта.

Тяжелые металлы также влияют на естественные популяции моллюсков. Их содержание находится в такой же зависимости от концентрации и времени действия, как и у рыб. ТМ поступающие через воду накапливаются в разных органах, через пищу – в кишечнике. У беспозвоночных было выявлено влияние Cd и Pb на количество белка (аминный азот) (Каниева и др., 2013). Кадмий снижает ферментативную активность в тканях. Ионы Cu и Zn снижают способность амилалитических ферментов катализировать гидролиз крахмала до декстринов различной массы. Отмечено снижение общей активности ферментов, отвечающих за синтез жирных кислот, скорость гликолиза и других реакций. Pb сорбируется на поверхности тела, ионы Cd, Cu, Zn концентрируются в самой клетке (в цитозоле). Последние меняют морфологические и физиологические параметры (скорость роста и пищевой реакции, дыхания) (Голованова, 2008).

В биоценозах рыбы занимают верхний трофический уровень, поэтому повышенное содержание ионов токсичных элементов в гидробионтах свидетельствует о функциональных нарушениях во всех звеньях данной экосистемы. Сведения о микроэлементном составе органов и тканей можно использовать для оценки качества водоема. Между тем, исследования тканей и органов, в основном, проводят для оценки качества рыбы, как пищевого продукта. Количество научных публикаций на эту тему составляет огромное множество (Шарипова, 2014; Глазунова, 2007; Матвеева и др., 2018; Лаптева, Плотицына, 2019), однако исследований на оценку качества водных систем тоже

немало (Зубкова и др., 2016; Попов, Андросова, 2014; Колесников, Бойченко, 2011; Таирова, Галатова, 2009). Так же исследователям интересен сам изучаемый объект, т.е. изменения в организме рыб из-за действия высоких концентраций ионов экотоксикантов (Ваганов, 2011; Галатова, 2009). Связь между двумя типами научных работ настолько сильная, что, анализируя статью о содержании ТМ в рыбе, можно сделать вывод о степени загрязненности водоема (Лобанова, 2008). Методика исследований выработанная и почти не отличается друг от друга. План исследований состоит из следующих пунктов:

1. Выбор водного объекта
2. Отбор проб. ГОСТ 7631-85. Больше число наблюдений делает статистические данные достовернее. Однако из-за довольно тяжелого отбора большой выборки встречается и выборка из пяти проб (Чухлебова, Панасенко, 2010).
3. Выбор органов и тканей на анализ (мышечная ткань, органы).
4. Подготовка проб согласно ГОСТ 26929-94 (Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов)
5. Определение содержания ТМ на приборе.
6. Статистическая обработка данных.
7. Анализ полученных результатов. СанПиН 2.3.2.1078-01 (Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов) – действующий. СанПиН 2.3.2.560-96 (Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов). Данный норматив утратил свою силу, однако некоторые исследователи до сих пор используют его для сравнения. Скорее всего, интерес к документу связан наличием некоторых элементов, отсутствующих в новом нормативе. ГН 2.1.5.1315-03 (Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования).

Исключение в методиках составляют приборы, которые определяют концентрацию веществ. Самым распространенным является атомно-абсорбционный метод. Часто метод применяют в сочетании с одним из трех типов атомизаторов – пламенный способ, способ электротермической атомизации, способ холодного пара и гидридный метод (Офицеров, 2018). Так же возможно проведение анализа на масс-спектрометре и электрохимическим методом анодной инверсионной вольтамперометрии (ИВА) с помощью анализаторов ГОСТ Р 51301-99 (Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-

вольтамперометрические методы определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка) (Мармулева и др, 2016).

Беспозвоночные являются чувствительным видом-индикатором. При малейших изменениях в химическом составе воды у них появляется внутренний ответ на внешние факторы. С первых дней загрязнения водоема агентами беспозвоночные начинают проявлять свою аккумулятивную способность. Публикаций с использованием беспозвоночных в качестве тест-объекта достаточно (Макаренко, Коваль, 2014; Зверьков, 2009; Макаренко, Михаленко, 2018). Определение тяжелых металлов проводится по такой же схеме, как и у рыб. Отличие состоит в выборе раковины или мягкой тканей. Мягкие ткани показывают кратковременное состояние химического состава воды, в то время как раковины являются интегральным показателем состава водной среды за длительный период. Проведение исследования моллюсков может сопровождаться с изучением химического состава воды. Используя данные о содержании тех или иных данных в воде и о их концентрациях в беспозвоночных, мы можем лучше аргументировать наши утверждения о качестве водного объекта. Для донных осадков не существует утвержденных нормативов, оценка их загрязнения вызывает трудность. Поэтому исследователи могут использовать метод биотестирования, для анализа состава донных отложений (Шишкунов, Мытарев, 2010).

Глава 2. Физико-географическое описание

Национальный парк «Смоленское Поозерье» расположен в Смоленской области на территории Демидовского и Духовщинского районов, и занимает около 146 тыс. га (3% от территории самой области). Постановлением правительства Российской Федерации национальный парк был создан 15 апреля 1992 года, а 16 декабря 2002 года по решению международного координационного совета программы «Человек и биосфера» был признан биосферным резерватом (Кадастровый отчет..., 2020). На своей территории «Смоленское Поозерье» имеет примерно 120 населенных пунктов, что указывает на густонаселенность.

В пределах особо охраняемой природной территории (ООПТ) выделяют пять функциональных зон (рис.1):

- Заповедная зона. Хозяйственная деятельность, рекреационное использование территории, вмешательство в природную среду – запрещены на данном участке национального парка. Вход разрешен сотрудникам по охране парка и научным сотрудникам.
- Особо охраняемая зона (буферная). На данной территории запрещена хозяйственная деятельность. Разрешено посещение по пропускам, выдаваемым только высшими руководящими должностями по охране национального парка. Допускается сбор ягод и грибов лицами, постоянно проживающими на территории «Смоленского Поозерья».
- Зона познавательного туризма. Является самой большой по площади.
- Зона хозяйственного назначения.
- Зона традиционного экстенсивного природопользования. Гражданам, постоянно проживающим на территории национального парка, может быть разрешена ограниченная хозяйственная деятельность.

**Карта-схема функционального зонирования территории
национального парка «Смоленское Поозерье»**

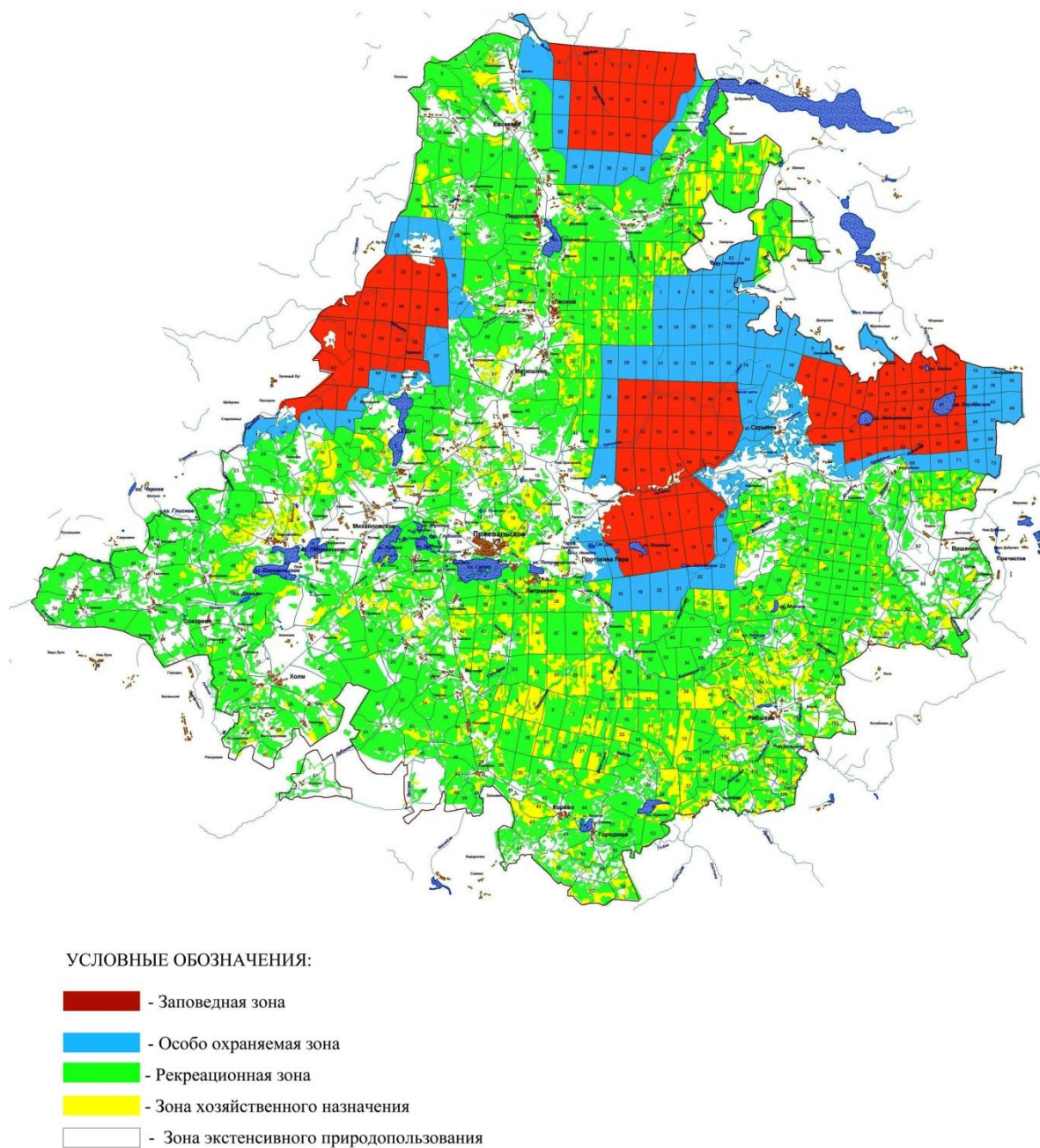


Рисунок 1. Районирование Национального парка «Смоленское Поозерье»
(Официальный сайт...).

Развитие местности национального парка непосредственно связано с историей развития северо-западной части Смоленской области в целом. Смоленская область расположена в западной части Восточно-Европейской равнины, в основании которой лежит Русская платформа. В строении платформы можно выделить два яруса: нижний –

кристаллический, и верхний – осадочный чехол. Фундамент платформы состоит из магматических и метаморфических пород архейского и раннепротерозойского времени. На протяжении геологического развития область испытывала периодические поднятия и опускания, в ходе которых образовывались мощные осадочные отложения. Осадочный чехол сложен девонскими, каменноугольными, юрскими и меловыми терригенными и карбонатными отложениями. В северной и северо-западной части парка коренными являются девонские породы, в то время как в восточной – каменноугольные. Коренные породы «Смоленского Поозерья» могут залегать до глубины 130 м. Девонские отложения несут в себе минеральные воды лечебного назначения, водоносные горизонты в данных породах обеспечивают питьевой водой многие населенные пункты.

Верхняя толща пород местности Смоленской области представлена рыхлыми четвертичными отложениями, которые образовались в результате наступления ледника. На территории национального парка оледенений было три. Отложения последнего, Валдайского оледенения, представленные моренными суглинками и супесями с линзами песков, можно наблюдать по бортам Духовщинской возвышенности. Надморенные отложения представлены флювиогляциальными песками, озерно-ледниковыми глинами и суглинками (Официальный сайт...; Решетникова, 2003). Юго-восточная часть парка не подвергалась валдайскому оледенению, поверхностный слой сложен различными суглинками.

Общий рельеф Смоленской области имеет равнинный характер, однако по всей площади развиты глубокие овраги и широкие речные долины. Иногда моренная равнина чередуется с озами и камами. Вся территория области, кроме северо-западной ее части, имеет следы Днепровского оледенения, большая часть изменена эрозионной деятельностью. Рельеф юга имеет форму водно-ледниковой аллювиальной равнины. Северо-западная часть территории области считается самой разнообразной по типу рельефа в результате действия на нее валдайского ледника. Именно в этой части и расположено «Смоленское Поозерье». Характерная черта местности – множество озер, что можно увидеть из названия самой территории. Рельеф Национального парка представлен различными комплексами – холмисто-грядово-котловинным, холмистым, холмисто-западинным. Только в этой части Смоленской области можно наблюдать озовые гряды. Крупные и мелкие камы, гряды, котловины и ложбины стока ледниковых вод встречаются здесь в центральной и западной части. На востоке распространены зандровые и озерно-ледниковые равнины, кроме этого типа рельефа выделяются холмы и озовые гряды. На

севере национального парка расположена холмисто-моренная равнина, на юге преобладают зандровые равнины.

Климат местности – умеренно континентальный. Средняя летняя температура – +16-17° С, средняя зимняя от -8° С до -10° С. Однако температура воздуха в некоторые зимы, в результате прихода арктических воздушных масс, может опускаться до -30-46° С. Летом же при вторжении тропических воздушных масс на территории Смоленской области температура может превышать 30° С. Годовая амплитуда температур 25-27° С. Годовое количество осадков составляет приблизительно 700 мм. Максимум осадков выпадает летом. Территория «Смоленского Поозерья» находится в условиях повышенной влажности.

Смоленская область относится к бассейнам Волги, Днепра и Западной двины. Основная река – Днепр, почти 60% области относится к ее бассейну. Здесь протекает около 1150 рек и расположено 160 озер различного генезиса (ледникового происхождения, карстовые, пойменные). Днепр обогащён водами рек Сож, Десна, Вопь, Вязьма. Сам национальный парк расположен в северо-западной части области, где густота речной сети максимальна. Самой крупной рекой в «Смоленском Поозерье» считается р. Ельша (площадь бассейна реки составляет около 80-90% площади парка), ее ширина достигает 20 м, а протяженность насчитывает 43 км. Наибольшее количество озер наблюдается так же в национальном парке (20%). Здесь располагаются такие крупные по площади озера, как: Сапшо (304 га), Дго (234 га), Баклановское (221 га), Вервижское (115 га), Букино (62 га), Чистик (57 га), Пальцевское (51 га), Лошамье (34 га), Ржавец (32 га), Петраковское (28 га), Мохань (14 га) и Поганое (5 га). Оз. Щучье является пограничным и делит свои воды и со Смоленской, и с Тверской областью. Объем воды в озерах составляет примерно 170 млн. м³. В природных водах, в том числе озерных, преобладают гидрокарбонаты (HCO₃), хлориды (Cl), сульфаты (SO₄), кальций (Ca), магний (Mg), натрий/калий (Na/K). Содержание представленных ионов и определяет общую минерализацию водоемов. В национальном парке озера имеют промежуточное, несмотря на условия повышенной влажности, значение между минерализованными водоемами аридной зоны и слабоминерализованными озерами гумидного климата. Большая часть озер являются гидрокарбонатными (из-за повышенного содержание таковых). Колебания химического состава хорошо отражены в водах водоемов незначительного размера. Крупные же озера в течение года меняют свой химический состав незначительно. Такие изменения вытекают из-за множества природных факторов (климат, гидрологический режим и др.). Одно из озер с низким значением минерализации – Дго. Два исследуемых нами озера находятся в рекреационной зоне (Дго, Баклановское), одно – в заповедной (Букино) (Кадастровый отчет..., 2020).

Ранее на территории ООПТ находились животноводческие фермы и хранилища минеральных удобрений, отходы и стоки которых привносили дисбаланс в химический состав вод (Хохряков, Кремень, 2003). Условия повышенной влажности и плоского рельефа способствуют появлению болот (около 1400) различных типов (верховые, переходные, низинные). Один из самых крупных болотных массивов «Вервижский мож» располагается в национальном парке, что не удивительно, так как на северо-западе сосредоточено почти 50% болот области.

Почвенный покров Смоленской области преимущественно дерново-подзолистый, однако вследствие избыточного увлажнения встречается заболоченный тип почв (подзолистые заболоченные, дерновые заболоченные, болотно-подзолистые) и пойменный в поймах рек. Почвы «Смоленского Поозерья» так же относятся к дерново-подзолистым, однако на местности выделено порядка 200 различных видов почв. Почвообразующие породы – ледниковые отложения, валунные суглинки, супеси, флювиогляциальные пески, озерно-ледниковые отложения. Подзолистые, дерновые и бурые лесные почвы не имеют обширного распространения.

Область расположена в зоне смешанных лесов (осина, береза, ольха, ель). Однако изначальный, т. е. первичный, лес здесь не сохранился из-за усиленного освоения территории и ее заселения. После различных исторических событий местность была покинута большей частью населения, что способствовало вторичному образованию лесов. Приблизительно 42% (2121,5 га) территории области заняты лесами, в основном состоящих из хвойных деревьев (253 тыс. га), господствующей породой является ель. Сосны растут на небольших участках и встречаются по всей области. Молодняк и средневозрастные насаждения многочисленны, большая часть состоит из берез и осин. Рассматриваемая ООПТ богата лесом (74%), доминирующая порода – ель и сосна. Здесь встречаются липовый, осиновый и ясеневый лес, березняки, в основном зональные леса, но имеются посадки с лиственницей и сосной кедровой. Присутствуют отдельно стоячие дубы, по окраинам болот и озер растет ольха черная. Луга же, которые тоже имеются на территории парка, зарастают ольхой серой (Кадастровый отчет..., 2020).

Флора Смоленской области свойственна для зоны хвойно-широколиственных лесов. Тут встречаются обитатели хвойных (лось, медведь, глухарь, рябчик, снегирь, клест и др.), широколиственных (кабан, горлица, иволга, зайцы и др.) лесов и степей (хомяки, жаворонки, куропатки и др.). Животный мир области отличается богатством и насчитывает 75 видов млекопитающих, 270 видов птиц, из них 190 - гнездящиеся, 6 видов пресмыкающихся и 10 видов земноводных. Некоторые виды животных внесены в Красную

книгу России и региона. Выше описанная флора типична и для выделенной нами ООПТ. Ихтиофауна местности богата 46 видами рыб. В список редких видов рыб включен русский осетр и бычок-подкаменщик. Контролируется ловля днепровского усача, 8 видов рыб на грани исчезновения. В «Смоленском Поозерье» распространенными видами рыб являются плотва, лещ, окунь, щука, ерш и др.

Глава 3. Материалы и методы исследования

Совместно с национальным парком «Смоленское Поозерье» и кафедрой экологической геологии СПбГУ в течение 2019-2020 проводился ряд исследовательских работ, который также включал отбор ихтиологического материала. Сбор биологического материала проводился на озерах Баклановское, Дго и Букино.

Данные озера были выбраны с учетом их расположения в различных функциональных зонах. Озеро Баклановское подвержено наибольшей антропогенной нагрузке, так как находится в рекреационной зоне. Менее затронутым является озеро Букино, вся площадь которого включена в заповедную зону парка. Вытянутое с юга на север озеро Дго расположено в нескольких функциональных зонах (экстенсивного природопользования, хозяйственного назначения, рекреационной, особой охраны).

Для контроля качества среды природных водоемов были выбраны широко распространенные виды рыб, относящихся к различным уровням трофической цепи: лещ (*Abramis brama*) – бентофаг, плотва (*Rutilus rutilus*) и густера (*Blicca bjoerkna*) – эврифаги, окунь (*Perca fluviatilis*) – ихтиофаг. Широкая распространенность, разный тип питания и исключение видов, имеющих охранный статус, - необходимые условия для выбора биоиндикатора. При таком подходе возможно сравнение качества различных водных объектов, имеющих родственные или одинаковые виды.

Количество отобранных особей одного вида варьировало от 3 до 26 (прил. 1). Для анализа микроэлементного состава рыб использовали дифференцированные пробы: мышцы и печень. Вся рыба была разделана на месте отбора, органы и ткани хранились в морозильной камере холодильника. Вся рыба, кроме половины гидробионтов из озера Букино, была выловлена в теплое время года (конец лета).

В приложении представлен весь отобранный и проанализированный материал. Общее количество проб составило 100 особей. Пробоподготовка была проведена согласно ГОСТу 26929-94 (способ сухой минерализации). Масса навески составила в среднем 10 г. Стоит отметить, что некоторые образцы имеют массу навески меньше 10 г из-за потери материала при пробоподготовке или при разделывании рыбы. Ихтиологический материал взвешивался на аналитических весах (до второго знака после запятой). Из-за небольших размеров исследованной рыбы, печень нескольких особей помещали в один тигель, тем самым усредняя результат на этапе пробоподготовки. Валовое содержание тяжелых металлов и металлоидов, таких как: Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni – определяли с помощью

оптического эмиссионного спектрометра ICPE-9000 (производство Shimadzu) в испытательном лабораторном центре ЛенСтройГеологии.

Органы и ткани размораживались при комнатной температуре, после чего мышечная ткань отделялась от костей и чешуи для дальнейшего отбора навески. Первый этап лабораторной работы включал обугливание органического материала. Для этого в тигли добавлялся раствор азотной кислоты (1:1), после чего содержимое выдерживалось 15 минут и обугливалось на электрической плитке до прекращения выделения желтого дыма. Следующий этап минерализации проводился в муфельной печи, постепенно (на 50 °С через каждые 30 мин) повышая температуру до 450 °С. Минерализация пробы проводилась в течение 10-13 часов. Минерализацию считают законченной, если зола приобретает белый или слегка окрашенный цвет, без обугленных частиц. Если после заданного времени озоления содержимое оказывалось черного цвета, то проба смачивалась минимальным количеством раствора азотной кислоты, затем выпаривалась досуха на электроплитке со слабым нагревом. После чего тигли снова помещались в муфельную печь.

Зола была переведена в раствор путем добавления 2 мл концентрированной азотной кислоты (HNO_3) и доведения до 10 мл дистиллированной водой. Отметим, что при нагревании тигля с азотной кислотой переход пробы в раствор осуществлялся существенно быстрее.

Для очистки лабораторной посуды использовалась смесь концентрированной азотной (HNO_3) и соляной (HCl) кислот, в соотношении 1:3. Данная смесь, или по-другому «царская водка», известна способностью образовывать хлоридные комплексные соединения с металлами. Необходимо добавить, что для усиления эффективности растворения посуда со смесью нагревалась на электрической плитке. Однако в ряду изучаемых нами микроэлементов присутствует кислотоустойчивый металл – хром. Хром не растворяется в «царской водке» из-за способности пассивации поверхности металла.

В ходе усреднения массы печени на этапе пробоподготовки, полученные результаты оценивались лишь с использованием среднего арифметического значения. Среднее арифметическое применяется для получения наибольшей точности в определении центральной тенденции. При сравнении результатов мы использовали СанПиН 2.3.2.1078-01 – действующий (допустимые уровни или ДУ¹) и СанПиН 2.3.2.560-96 – недействующий (ДУ²). Представленные нормативы ориентированы на человека, поэтому надо учитывать, что допустимые уровни тяжелых металлов в рыбе могут быть слишком строгими для определения качества водоема. Также норматив действует на всей территории страны, не

учитывая геохимическую обстановку отдельного водного объекта. Для объективации полученных результатов использовались фоновые значения донных осадков озер Баклановское и Дго (Терехова, 2017; Тиличко, 2020; Кононова и др, 2016). Фоновые значения донных осадков для озера Букино не учитывались, так как водоем находится в заповедной зоне, далеко от поселений, и может считаться «эталон» для полученных результатов (Зеленковский и др, 2016; Подлипский, Зеленковский, 2015; Подлипский и др, 2017; Терехова и др., 2017).

Кроме всего, для дополнительной оценки качества водоема, нами были отобраны пресноводные двустворчатые моллюски (класс *Bivalvia*). Для анализа использовалась «ножка» беспозвоночных. Схема пробоподготовки описана выше. Однако по этим гидробионтам результат не был получен из-за возникших трудностей в ходе подготовки проб. Так, белый окрас золы так и не был получен при выдерживании образцов в течение 20 часов с дополнительным использованием раствора азотной кислоты. Цвет золы, в ходе всех манипуляций, оставался черный. Это указывает на трудноокисляемость органического вещества. Методика по пробоподготовки, описанная выше, не подходит для разложения беспозвоночных.

Глава 4. Результаты исследования

На данный момент все 100 проб прошли полностью все этапы пробоподготовки и были проанализированы на содержания некоторых тяжелых металлов (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni). Для удобства будут рассматриваться значения по пробам из отдельных озер.

При сравнении полученных данных с нормативными значениями, можно сделать вывод, что в мышечной ткани окуня и плотвы, а также в печени трех представителей видов превышений нормативных показателей не зафиксировано (табл. 1, 2, 4). Исключением является цинк (Zn) в мышечной ткани густеры (табл. 3). Такое превышение может быть связано с высокой биофильностью, цинк стоит в первых рядах в рейтинге кумуляции (Fe>Zn>Pb>Cu>Cd>Hg) (Naz, Javed, 2013). Цинк является вторым из тяжелых металлов по распространенности в тканях и органах рыб после железа, микроэлемент встречается почти в каждой клетке, а также во многих ферментах живого организма и участвует в синтезе нуклеиновых кислот. Накопление биологически активного вещества в теплый период времени происходит интенсивнее. Стоит подчеркнуть, что информация о характере накопления тяжелых металлов остается неоднородной. По одним сведениям, хищные рыбы накапливают больше цинка и никеля, по другим – бентофаги. Такие отличия могут быть связаны с различными факторами среды (Jezierska, Witeska, 2006). Поэтому не существует универсального материала, где можно найти информацию о том, какие поллютанты накапливаются больше всего и в каких участках организма. Данные о градации кумуляции тех или иных загрязняющих веществ обобщаются, но могут быть исключения, которые связаны со специфическими факторами водной среды. Также у различных видов рыб из одного и того же водоема накопление ТМ может происходить неодинаково. Другие тяжелые металлы не превышают допустимые уровни. Для никеля (Ni) и хрома (Cr) в мышечной ткани рыб нормативов не существует вовсе, но показатели данных металлов крайне низки. Установленные уровни никеля (Ni), цинка (Zn) и меди (Cu) для печени рыб также отсутствуют. При сравнении результатов с фоновыми значениями для озера, прослеживается аналогичная ситуация. В ходе общего рассмотрения результатов, мы можем заметить сильные отличия между тяжелыми металлами в рыбе и фоновыми значениями донных осадков. Водные организмы поглощают из среды обитания доступные химические элементы и могут накапливать тяжелые металлы, превосходящие их концентрации в окружающей среде. Содержание микроэлементов в воде зависит от их формы в донных отложениях. В целом, как и ожидалось, влияние человеческой деятельности заметно на озере Баклановское. Однако озеро нельзя назвать загрязненным, так как остальные микроэлементы, в особенности ксенобиотики кадмий (Cd) и свинец (Pb),

имеют довольно низкий уровень, не превышающий строгие гигиенические нормативы. Несмотря на некоторые проблемы в очищении лабораторной посуды от хрома (Cr), мы имеем также низкие значения этого канцерогена.

Таблица 1.

Тяжелые металлы в мышечных тканях окуня (11 особей).

Озеро Баклановское						
Окунь (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,002-0,050	0,2-2,0	0,10-0,43	3,9-59,1	0,03-0,24	0,134-0,791
Среднее значение	0,022	1,1	0,31	35,0	0,14	0,462
Медиана	0,018	1,2	0,32	37,1	0,14	0,497
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-
ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-
Фоновые значения	<0,4	8,0	34,0	35,0	12,0	8,0

Таблица 2.

Тяжелые металлы в мышечных тканях плотвы (11 особей).

Озеро Баклановское						
Плотва (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,001-0,041	0,3-1,9	0,06-0,52	1,3-64,2	0,07-0,25	0,009-0,798
Среднее значение	0,024	1,0	0,30	33,4	0,20	0,479
Медиана	0,025	1,0	0,29	24,7	0,21	0,541
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-
ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-
Фоновые значения	<0,4	8,0	34,0	35,0	12,0	8,0

Таблица 3

Тяжелые металлы в мышечных тканях густеры (8 особей).

Озеро Баклановское						
Густера (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,006-0,050	0,6-1,9	0,19-0,53	31,8-83,6	0,10-0,38	0,017-0,781
Среднее значение	0,031	1,3	0,37	65,3	0,19	0,485
Медиана	0,035	1,3	0,37	75,0	0,18	0,508
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-

ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-
Фоновые значения	<0,4	8,0	34,0	35,0	12,0	8,0

Таблица 4.

Среднее содержание тяжелых металлов в печени различных видов рыб (окунь - 11 особей, плотва – 11, густера – 8).

Озеро Баклановское						
Печень, мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Окунь	0,026	1,4	0,54	58,7	0,19	0,386
Плотва	0,020	1,2	0,57	69,6	0,26	0,034
Густера	0,050	0,8	0,06	34,7	0,10	0,692
ДУ ¹	0,7	-	1,0	-	0,5	-
ДУ ²	0,7	-	1,0	-	0,5	-
Фоновые значения	<0,4	8,0	34,0	35,0	12,0	8,0

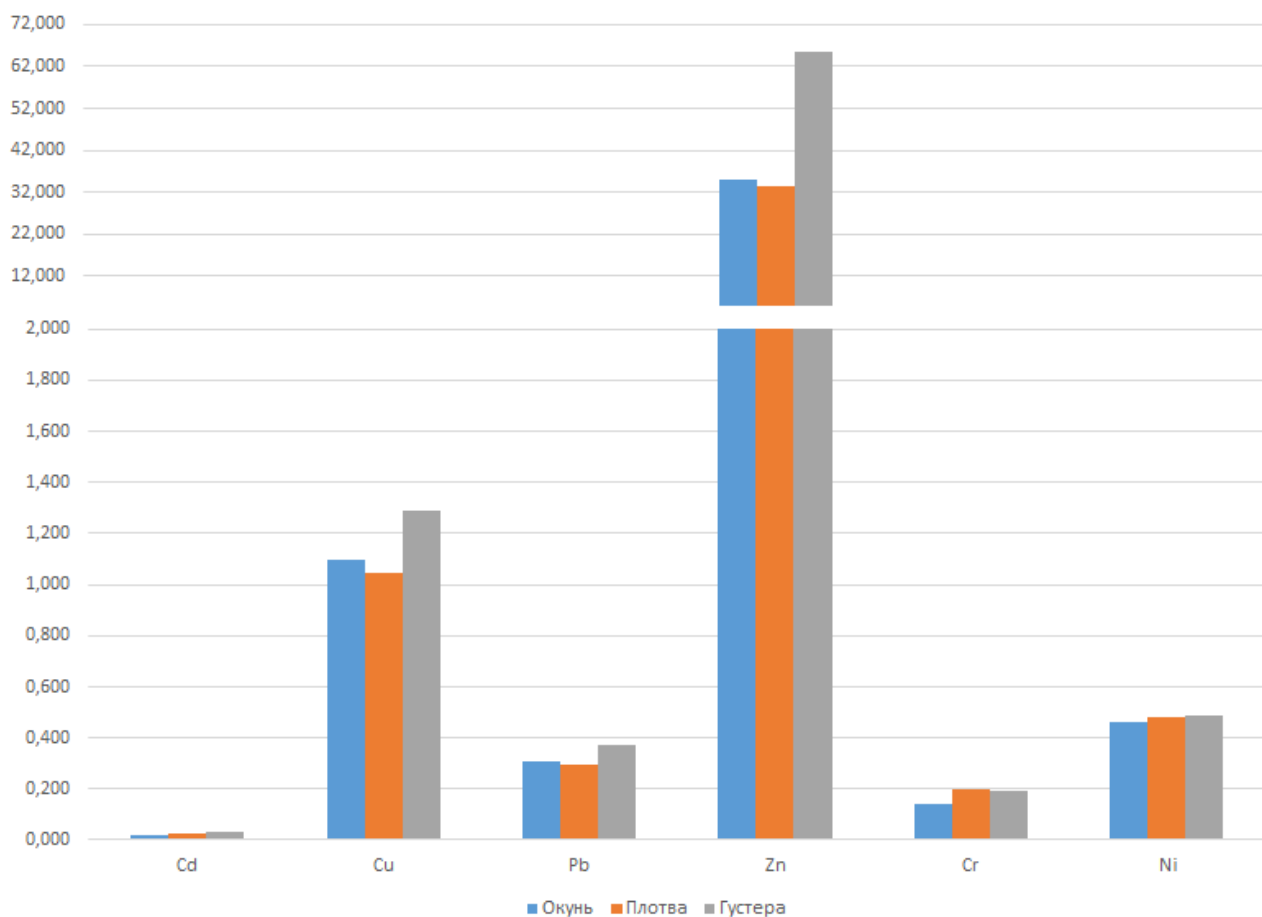


Рисунок 2. Гистограмма распределения среднего содержания тяжелых металлов в мышечной ткани рыб оз. Баклановское (с разрывом).

Сильных отличий по характеру накопления тяжелых металлов в мышечных тканях (рис. 2) не наблюдается. Ихтиофаг (окунь) и эврифаги (плотва, густера) имеют схожие значения. Отличие значений содержания тяжелых металлов в густере может быть связано с чувствительностью вида к токсичным элементам.

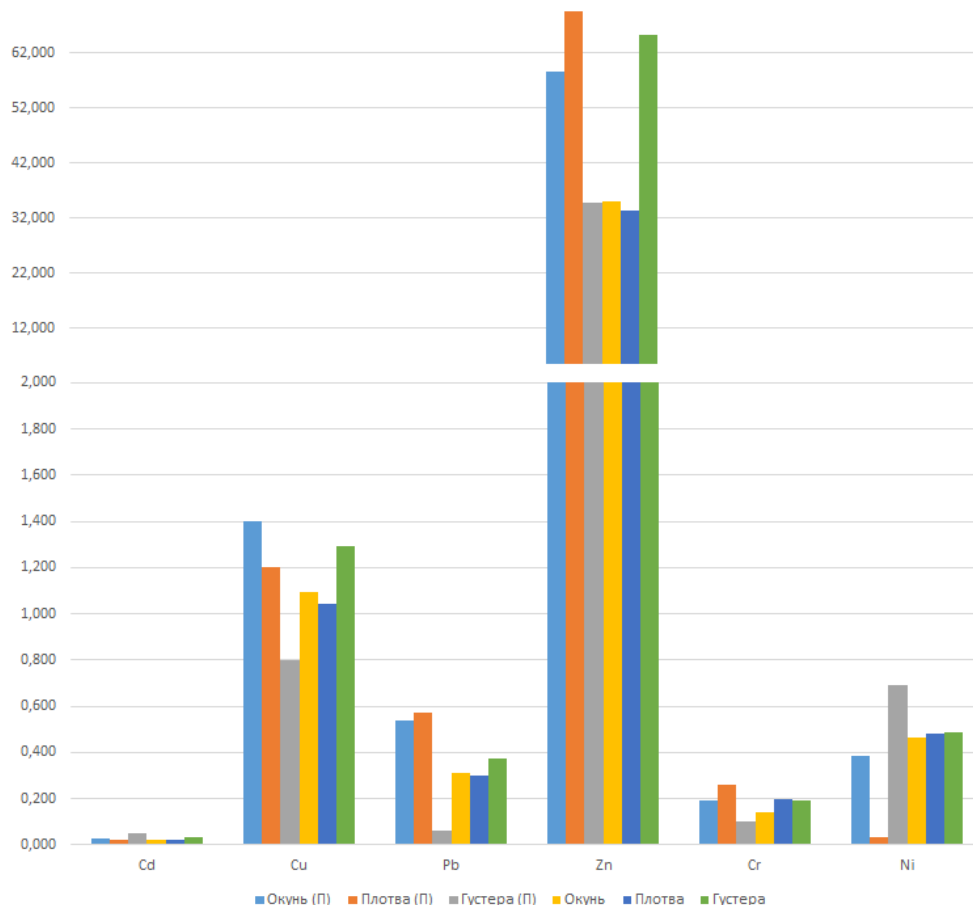


Рисунок 3. Гистограмма распределения среднего содержания тяжелых металлов в печени (П) и мышечной ткани рыб оз. Баклановское (с разрывом).

На рис. 3 представлены средние значения тяжелых металлов в печени и мышечной ткани рыб. Полученные значения неоднородны и проследить четкую градацию распределения тяжелых металлов нет возможности. Однако можно сделать вывод, что характер накопления тяжелых металлов в печени и мышечной ткани рыб схожий. В большинстве случаев наблюдается биомагнификация, т.е. увеличение концентрации тяжелых металлов на каждом уровне трофической цепи, однако концентрация тяжелых металлов также может снижаться с повышением трофических уровней. В результате анализа полученных данных, мы можем сделать рейтинг кумуляция тяжелых металлов в рыбах озера Баклановское.

Для мышечной ткани:

1. Окунь. $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$
2. Плотва. $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$
3. Густера. $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$

Для печени:

1. Окунь. $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$
2. Плотва. $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$
3. Густера. $Zn > Cu > Ni > Cr > Pb > Cd$

Представленный рейтинг указывает на незначительные расхождения в схеме накопления загрязняющих веществ.

Анализируя полученные значения из озера Дго, мы можем говорить о том, что превышений по нормативным показателям и фоновым значениям не наблюдается (табл. 5, 6, 7). Концентрацию цинка в озере Дго, сравнивая с фоновыми значениями донных осадков, можно считать в пределах нормы. Из табл. 5 и 6 видно, что накопление тяжелых металлов в леще происходит интенсивнее. Это может быть связано с тем, что лещ является бентофагом, основное поступление тяжелых металлов происходит через его пищу. Подчеркнем, что высокие концентрации микроэлементов могут быть связаны с необходимостью гидробионта запастись дефицитное необходимое вещество для нормального функционирования организма. Это объяснение является действительным, если общее состояние гидробионтов, функциональная способность организма и поведенческая особенность находится в пределах нормы для данного водного объекта. В загрязненном водоеме у рыб активизируются энергозатратные процессы детоксикации, таким образом, у интоксцированных рыб меньше энергии уходит на обеспечение нормального функционирования организма. Другие концентрации активных веществ остаются довольно низкими. Исходя из полученных данных, мы можем сделать заключение, что озеро Дго является чистым водным объектом.

Таблица 5.

Тяжелые металлы в мышечных тканях леща (13 особей).

Озеро Дго						
Лещ (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,020-0,056	0,6-1,9	0,17-0,59	12,8-85,3	0,03-0,21	0,121-0,740
Среднее значение	0,033	0,9	0,35	39,9	0,09	0,383
Медиана	0,030	0,8	0,36	36,0	0,08	0,290
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-
ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-
Фоновые значения	-	29,0	39,0	136,0	-	29,0

Таблица 6.

Тяжелые металлы в мышечных тканях плотвы (3 особи).

Озеро Дго						
Плотва (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,016-0,044	0,12-1,00	0,11-0,45	13,2-48,4	0,17-0,18	0,463-0,767
Среднее значение	0,027	0,71	0,33	29,6	0,18	0,582
Медиана	0,021	1,00	0,42	27,1	0,18	0,517
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-
ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-
Фоновые значения	-	29,0	39,0	136,0	-	29,0

Таблица 7.

Среднее содержание тяжелых металлов в печени леща (13 особей).

Озеро Дго						
Лещ (печень), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Среднее значение	0,050	0,7	0,38	37,7	0,37	0,361
ДУ ¹	0,7	-	1,0	-	0,5	-
ДУ ²	0,7	-	1,0	-	0,5	-
Фоновые значения	-	29,0	39,0	136,0	-	29,0

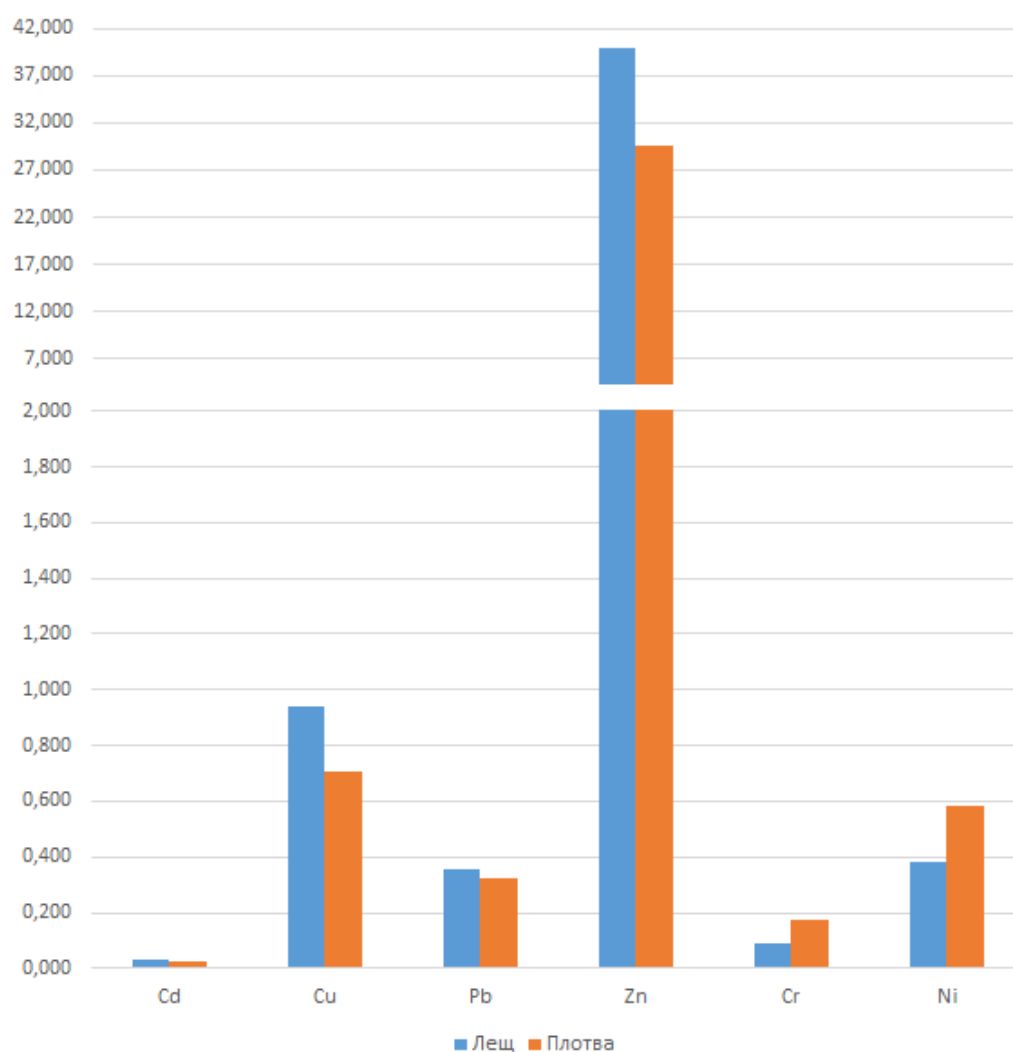


Рисунок 4. Гистограмма распределения среднего содержания тяжелых металлов в мышечной ткани рыб оз. Дго (с разрывом).

На рис. 4 только для двух компонентов (Cr, Ni) наблюдается накопительных эффект по трофическим цепям. Для остальных элементов наблюдается снижение концентрации тяжелых металлов с повышением трофического уровня. Это указывает на смешанный путь поступления металлов: биомагнификацию и биоконцентрирование. Низкое содержание кадмия, свинца и меди служит индикатором чистых среды обитания и пищевого субстрата. Большую чувствительность к Pb испытывают бенто- и планктофаги, однако, несмотря на это, у плотвы замечена устойчивость к этому элементу (Голованова, Урванцева, 2014). Перечисленные элементы прочнее связываются в органических молекулах рыб и хуже выводятся из организма (Говоркова, 2004). Рейтинг накопления тяжелых металлов представлен ниже:

Лещ.

1. Мышечная ткань. $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$

2. Печень. Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd

Плотва

1. Мышечная ткань. Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd

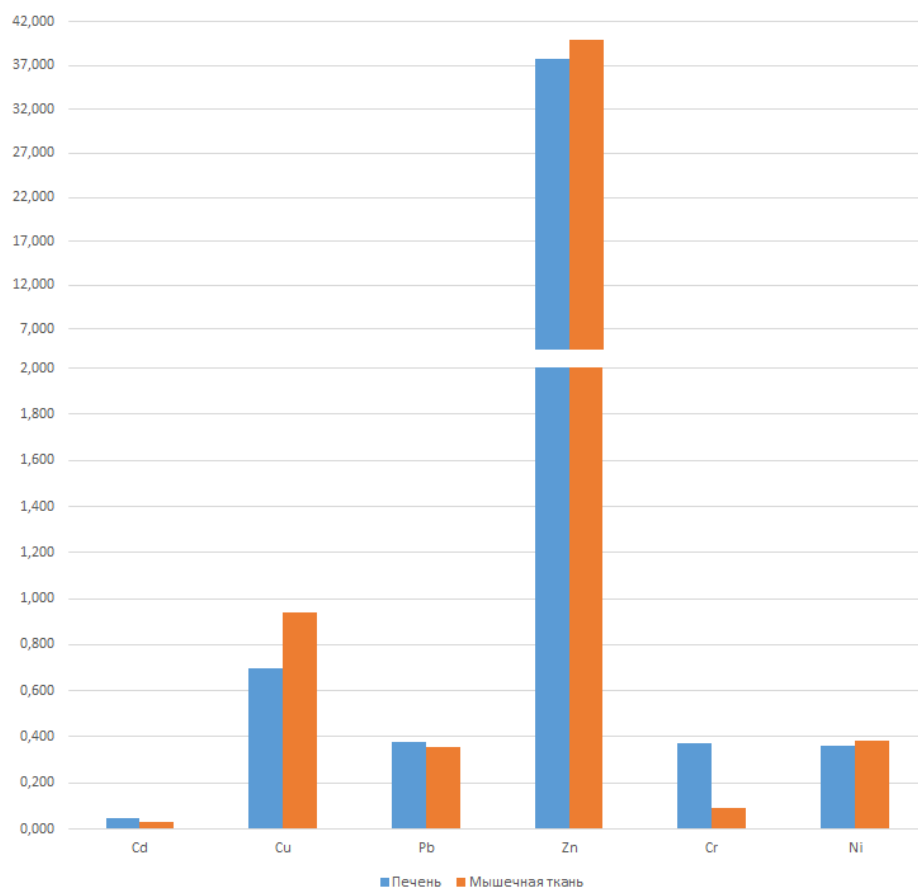


Рисунок 5. Гистограмма распределения среднего содержания тяжелых металлов в печени и мышечной ткани леща оз. Дго (с разрывом).

Изучая массив информации о кумуляции тяжелых металлов в рыбе, мы выделили главные «мишени» тяжелых металлов – печень, мышечная ткань, жабры и кишечник. Однако максимальная концентрация тяжелых металлов в тех или иных органах и тканях зависит от множества факторов водной среды. В нашем случае (рис. 5), в печени леща наиболее кумулирующими являются Cd, Pb, Cr; в мышечной ткани – Cu, Zn, Ni.

Результаты по озеру Букино являются наиболее достоверными из-за количества взятых проб (в два раза больше, чем в других). Половина проб была отобрана в летний период, остаток – в зимний. Известно, что кумуляция активных веществ в холодное время года происходит медленнее. Тем самым, усреднение будущих значений происходило уже на этапе отбора проб. Фоновые значения донных осадков озера Букино отсутствуют. Озеро Букино расположено в заповедной зоне национального парка, на этой территории

отсутствуют объекты, которые могут негативно влиять на водный объект. Дополнительно к этому, зона является закрытой. Отрицательного эффекта со стороны человеческой деятельности не наблюдается. Озеро Букино можно считать «эталон» для определения фоновых значений тяжелых металлов в рыбе. Кадмий, медь, свинец и цинк не превышают нормативных значений (табл. 8, 9). Другие элементы имеют низкие значения.

Таблица 8.

Тяжелые металлы в мышечных тканях плотвы (26 особей).

Озеро Букино						
Плотва (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,002-0,050	0,2-2,0	0,07-0,60	0,7-67,9	0,03-0,27	0,008-0,789
Среднее значение	0,025	1,0	0,34	33,5	0,15	0,436
Медиана	0,024	1,0	0,28	36,6	0,15	0,422
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-
ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-

Таблица 9.

Тяжелые металлы в мышечных тканях окуня (23 особи).

Озеро Букино						
Окунь (мыш. ткань), мг/кг	<i>Cd</i>	<i>Cu</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>
Мин.-макс.	0,003-0,047	0,28-2,00	0,09-0,60	1,1-69,2	0,03-0,27	0,015-0,781
Среднее значение	0,026	1,05	0,36	32,1	0,19	0,343
Медиана	0,029	1,10	0,32	22,2	0,23	0,403
ДУ ¹	0,2	-	1,0	-	-	-
ДУ ²	0,2	10,0	1,0	40,0	-	-

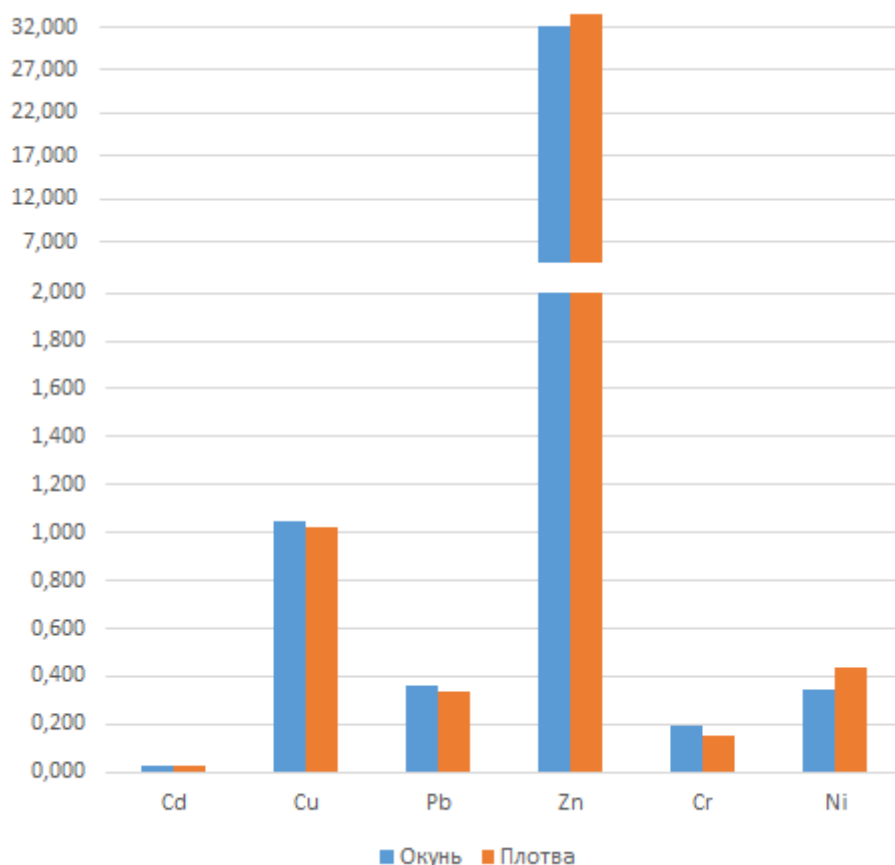


Рисунок 6. Гистограмма распределения среднего содержания тяжелых металлов в мышечной ткани рыб оз. Букино (с разрывом).

Поступление тяжелых металлов (рис. 6) в рыб имеет тоже смешанный тип. Накопительный эффект отмечен для меди, свинца и хрома. Немного выше значения по Zn, Ni у плотвы. Отметим, что значения концентраций тяжелых металлов в бентофагах и эврифагах находятся примерно в одинаковом диапазоне. Значения кадмия отличаются на 0,001. Составим среднее содержание токсичных металлов в тканях исследуемых рыб в порядке их убывания:

1. Плотва. $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$.
2. Окунь. $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$

Высокая биофильность Zn наблюдается во многих изученных нами работах (Таирова, Галатова, 2009; Новиков, Маркова, 2009; Глазунова, 2007; Шарипова, 2014; Мармулева и др., 2016; Борисков, Блинохватов, 2019; Владимирова, Лазарев, 2020; Зубкова и др., 2016; Матвеева и др., 2018; Глазунова, 2007; Борисков и др., 2016; Чухлебова, Панасенко, 2010; Лобанова, 2008; Галатова, 2009; Ваганов, 2011; Попов, Андросова, 2014). Наиболее накапливающимися элементами являются цинк и железо. В большей части материала максимально кумулирующим органом для тяжелых металлов является печень.

Однако в некоторых работах значения тяжелых металлов в мышечной ткани и печени близки, как и в нашем исследовании (Колесников, Бойченко, 2011; Глазунова, 2007; Матвеева и др., 2018). Это указывает на неоднородность накопления тяжелых металлов, распределение которых может зависеть от многих факторов. В нашем случае четких изменений в концентрациях тяжелых металлов с повышением трофического уровня не наблюдается. Такая тенденция заметна и в других работах (Лобанова, 2008; Мармулева, 2016; Матвеева и др., 2018; Зубкова и др., 2016). Влияние токсикантов на различных гидробионтах постоянно изучаются. Такие данные необходимы для полного понимания функционирования рыб в водной среде с различными уровнями природного и антропогенного содержания тяжелых металлов. Известно, что рыбы могут адаптироваться к изменению химического фона воды, так существуют примеры, когда естественный фон тяжелых металлов превышает допустимые уровни, однако гидробионты, живущие в таком водоеме, не имели никаких патологий. Отметим, что адаптация возможна при естественных темпах повышения или снижения содержания элементов, быстрая смена химического фона вызывает ряд негативных последствий для жизнедеятельности организмов.

Заключение

1. Прогрессирующая антропогенная нагрузка на водные экосистемы приводит к значительному ухудшению среды обитания гидробионтов. Такая тенденция может способствовать снижению продуктивности водных экосистем и вызывать глубокие экологические нарушения или даже катастрофы. Для оценки экологической ситуации огромную роль играет информация о содержании металлов в ихтиофауне. Рыбы являются не только удобным объектом исследования, но и интегральным показателем неблагоприятных показателей среды. Благодаря этому, мы можем установить степень влияния различных токсикантов и давать прогнозы для будущего исследуемого водоема.

2. Изучая научные работы по заданной теме, мы можем, сделать вывод, что тема остается до сих пор актуальной. Исследователи делают акцент на том, что использование рыб и моллюсков для индикации загрязнения вод металлами позволяет дать оценку экотоксикологическим последствиям накопления поллютантов. Также продолжаются работы по изучению воздействия ТМ на организменном, клеточном и молекулярном уровнях организации жизни.

3. Содержания тяжелых металлов в рыбе озера Баклановское имеют низкие показатели, не превышающие строгие гигиенические нормативные значения. Так, для мышечной ткани рыб максимальное значение у кадмия (Cd) 0,031 мг/кг, меди (Cu) – 1,3, свинца (Pb) – 0,37 мг/кг, никеля (Ni) – 0,485 мг/кг (все четыре показателя принадлежат к густере), хрома (Cr) – 0,20 мг/кг (плотва). Наибольшие значения в печени рыб следующие: Cd – 0,050 мг/кг (густера); Cu – 1,4 мг/кг (окунь); Pb – 0,57 мг/кг (плотва); Zn – 69,6 мг/кг (плотва); Cr – 0,26 мг/кг (окунь); Ni – 0,692 мг/кг (густера). Исключением является цинк (Zn) (среднее значение 65,3; когда допустимый уровень равен 40,0 мг/кг). Такое значение может быть объяснено тем, что водный объект расположен в рекреационной зоне и имеет наибольшую антропогенную нагрузку из всех трех рассматриваемых озер.

4. Значения содержания тяжелых металлов в рыбе озера Дго не имеют превышений по нормативным показателям и фоновым значениям донных осадков. Данный водоем является чистым объектом. В мышечной ткани леща среднее значение тяжелых металлов у Cd – 0,033 мг/кг; Cu – 0,9 мг/кг; Pb – 0,35 мг/кг; Zn – 39,9 мг/кг; Cr – 0,09 мг/кг; Ni – 0,383 мг/кг. Среднее содержание ТМ в печени леща: Cd – 0,050 мг/кг; Cu – 0,7 мг/кг; Pb – 0,38 мг/кг; Zn – 37,7 мг/кг; Cr – 0,37 мг/кг; Ni – 0,361 мг/кг. Тяжелые металлы в мышечной ткани плотва: Cd – 0,027 мг/кг; Cu – 0,71 мг/кг; Pb – 0,33 мг/кг; Zn – 29,6 мг/кг; Cr – 0,18 мг/кг; Ni – 0,582 мг/кг.

5. Рассматривая значения тяжелых металлов в озере Букино, мы делаем акцент на природной чистоте территории. Данный водный объект, и территория вокруг него, являются нетронутыми и не имеют прямого негативного воздействия от человеческой деятельности. Значения тяжелых металлов в рыбе из озера Букино можно считать фоновыми. Максимальное значение тяжелых металлов в мышечной ткани рыб: Cd – 0,026 мг/кг (окунь); Cu – 1,05 мг/кг (окунь); Pb – 0,36 мг/кг (окунь); Zn – 33,5 мг/кг (плотва); Cr – 0,19 мг/кг (окунь); Ni – 0,436 мг/кг (плотва).

6. Отметим, что значения из всех трех озер не сильно отличались друг от друга. Это указывает на чистоту территории национального парка, а превышение значения по цинку в мышечной ткани и печени у густеры из озера Баклановское обосновывается использованием водного объекта для массового отдыха людей.

7. Превышения по цинку у густеры возможны из-за чувствительности гидробионта к токсичным тяжелым металлам. Также высокие значения по цинку у густеры и остальных рыб из разных озер могут быть связаны с их накопительной особенностью. Вероятно, дефицит данного тяжелого металла включает в организме механизмы, кумулирующие необходимый элемент. Микроэлемент важен для нормального функционирования организма и встречается почти в каждой клетке рыбы.

8. Низкие содержания кадмия, свинца и меди служат индикаторами чистой среды обитания и пищевого субстрата.

9. Полученные значения в печени и мышечной ткани рыб указывают на смешанный путь поступления тяжелых металлов в рыбу: биомагнификацию и биоконцентрирование.

10. Количество тяжелых металлов в тканях гидробионтов достаточно, чтобы использовать данные водные организмы для целей мониторинга (даже в условиях ООПТ).

Благодарности

Хочу выразить искреннюю благодарность за помощь в написании данной работы:

- Зеленковскому Павлу Сергеевичу, доценту кафедры экологической геологии СПбГУ.
- Подлипскому Ивану Ивановичу, доценту кафедры геологии и геоэкологии РГПУ им. А. И. Герцена.
- Испытательному лабораторному центру ООО «ЛенСтройГеология».
- Изосимовой Оксане Святославовне, доценту кафедры экологической геологии СПбГУ.
- Каменковой Светлане Глебовне, студентке 4 курса кафедры экологической геологии СПбГУ.
- Геттих Нелли Павловне, студентке 4 курса кафедры экологической геологии СПбГУ.
- Бунину Владимиру Олеговичу, студенту 4 курса кафедры экологической геологии СПбГУ.

Список литературы

1. Аринжанов А. Е., Мирошникова Е. П., Килякова Ю. В., Лядова А. Ю., Кушнарев А. В. Оценка влияния наночастиц никеля на искусственные аквабиоценозы. В сборнике: Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. Материалы Всероссийской научно-методической конференции. 2016. С. 1058-1062.
2. Борисков Д. Е., Блинохватов А. А. Уровень биоаккумуляции некоторых тяжелых металлов в тканях рыб, в условиях закрытого водоема. Инновационная техника и технология, 2019, 1(18). С. 48-52.
3. Борисков Д. Е., Кузьмин А. А., Зиновьев С. В., Блинохватов А. А. Накопление тяжелых металлов в донных отложениях и биоте в системе закрытого водоема. XXI век: итоги прошлого и проблемы настоящего плюс, 2016, №4 (32). С. 82-86.
4. Ваганов А. С. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах промысловых рыб Куйбышевского водохранилища. Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского, 2011, №2 (2). С. 25-28.
5. Владимиров В. А., Лазарев М. Ю. Накопление тяжелых металлов в мышечной ткани рыб различных трофических и топических групп. Вестник науки, 2020, 12 (33). С. 147-152.
6. Галатова Е. А. Особенности накопления тяжелых металлов в органах и тканях рыб различных семейств. Известия ТСХА, 2009, № 3. С. 157-168.
7. Глазунова И. А. Содержание и особенности распределения тяжелых металлов в органах и тканях рыб Верхней Оби. Известия Алтайского государственного университета, 2007, № 3 (55). С. 20-22.
8. Говоркова Л. К. Выявление факторов накопления тяжелых металлов в органах рыб различных трофических групп (на примере Куйбышевского водохранилища). Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Казань, 2004, С. 24.
9. Голованова И. Л. Влияние тяжелых металлов на физиолого-биохимический статус рыб и водных беспозвоночных. Биология внутренних вод, 2008, №1. С. 99-108.
10. Голованова И. Л., Урванцева Г. А. Влияние свинца на активность гликозидаз слизистой оболочки кишечника рыб. Труды Карельского научного центра РАН, 2014, №5. С. 195-199.

11. Евтушенко Н. Ю., Дудник С. В. Механизмы поступления, распределения и выведения металлов из организма рыб (обзор). Гидробиологический журнал, 2014, 50 (4). С. 63-77.
12. Зверькова Ю. С. Использование раковин пресноводных моллюсков для мониторинга загрязнения тяжелыми металлами экосистемы реки Днепр на территории Смоленской области. Экология, 2009, № 6. С. 468-472.
13. Зеленковский П.С., Подлипский И.И., Хохряков В.Р. Проблемы регулирования деятельности хозяйствующих субъектов при разработке месторождений полезных ископаемых в границах особо охраняемых природных территорий// Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология. География. 2016. № 3. С. 60-74.
14. Зубкова В. М., Розумная Л. А., Болотов В. П. Содержание тяжелых металлов в тканях и органах разных видов рыб Волгоградского водохранилища. Вестник АГТУ. Рыбное хозяйство, 2016, №4.
15. Кадастровый отчет по ООПТ Федеральное государственное бюджетное учреждение "Национальный парк "Смоленское Поозерье" (oort.aari.ru).
16. Каниева Н. А., Андреев В. В., Федорова Н. Н., Гольбина О. В. Воздействие тяжелых металлов на химический состав организма двустворчатых моллюсков. Вестник АГТУ. Рыбное хозяйство, 2013, №1.
17. Колесников В. А., Бойченко Н. Б. Содержание соединений металлов в воде и тканях рыб реки Есауловка Березовского района Красноярского края. Вестник КрасГАУ, 2011, №8. С. 140-145.
18. Кононова Л.А., Подлипский И.И., Зеленковский П.С., Хохряков В.Р. Расчёт коэффициента суммарного загрязнения в почвах и донных отложениях рекреационной зоны национального парка "Смоленское Поозерье"// В сборнике: Экологические проблемы недропользования. Материалы Шестнадцатой международной молодежной научной конференции. Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета; Геологический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. 2016. С. 260-262.
19. Крючков В. Н. Эколого-морфологические особенности патологии и адаптации органов и тканей рыб при воздействии токсикантов, 2004. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора биологических наук.

20. Кузьмина В. В., Шишин М. М. Влияние цинка и меди на скорость пищевой реакции карпа *Cyprinus carpio* L. Биология внутренних вод, 2007, №2. С. 105-109.
21. Лаптева А. М., Плотичина Н. Ф. Мониторинг содержания тяжелых металлов и мышьяка в промысловых рыбах Баренцева моря. Экологические проблемы северных регионов и пути их решения. Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 30-летию Института проблем промышленной экологии Севера ФИЦ КНЦ РАН и 75-летию со дня рождения доктора биологических наук, профессора В. В. Никонова. Под редакцией Е. А. Боровичёва, О. И. Вандыш. 2019. С. 139-141.
22. Лобанова Т. А. Особенности накопления тяжелых металлов промысловыми видами рыб. Вестник КГУ им. Н. А. Некрасова, 2008, №1. С. 18-20.
23. Лукьяненко В.И. Токсикология рыб. М., 1967. 216 с
24. Макаренко Т.В., Коваль Ю.В. Тяжелые металлы в мягких тканях и раковинах пресноводных моллюсков разных классов. Актуальные проблемы экологии и сохранения биоразнообразия России и сопредельных стран, 2014. С. 129-132.
25. Макаренко Т.В., Михаленко В.М. Содержание тяжелых металлов в мягких тканях моллюсков видов *Lymnaea* и *Viviparus* обитающих в водоемах г. Гомель. Актуальные научные исследования в современном мире, 2018, № 11-6 (43). С. 75-78.
26. Мармулева Н. И., Дзю Е. Л., Понуровский В. А. Накопление тяжелых металлов в рыбе в зависимости от экологической ситуации Новосибирской области. Актуальные проблемы научно-технического обеспечения процессов и производств в АПК. Сборник трудов конференций преподавателей, студентов, магистрантов и аспирантов, посвященный 80-летию Новосибирского ГАУ, 2016. С. 98-100.
27. Матвеева А. Ю., Кутлин Н. Г., Кардапольцева Д. Г., Муллагалиева А. Т. Влияние антропогенной нагрузки на аккумуляцию тяжелых металлов в органах и тканях промысловых рыб. Природообустройство, 2018, № 2. С. 132-136.
28. Мусаев Б. С., Рабаданова А. И., Мурадова Г. Р., Магомедгаджиева Д. Н., Маржиева А. З. Показатели метаболизма карпа при воздействии ионами

марганца и свинца. Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки, 2011, №4 (164). С. 70-73.

29. Назарова Е. А. Последовательность морфо-патологических изменений в почках пресноводных костистых рыб при хронической интоксикации солями кадмия. Токсикологический вестник, 2010, №4 (103). С. 46-51.
30. Новиков В. В., Маркова Н. Н. Содержание тяжелых металлов в наиболее распространенных промысловых рыбах Волгоградского водохранилища. Аграрная наука, 2009, №1. С. 27-28.
31. Обзор фонового состояния окружающей природной среды на территории стран СНГ за 2019 г. Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, институт глобального климата и экологии имени академика Ю. А. Израэля. 2020. С. 100. <http://www.igce.ru/performance/publishing/reports/>.
32. Офицеров Т. М. Атомно-абсорбционный анализ пищевых продуктов. Новые подходы в науке и образовании. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. под общей редакцией А.И. Вострецова, 2018. С. 28-32.
33. Официальный сайт национального парка - <http://www.poozerie.ru/>
34. Подлипский И.И., Зеленковский П.С. Биоиндикация состояния вод озера Лошамьё (национальный парк "Смоленское Поозерье")//В сборнике: Школа экологической геологии и рационального недропользования - 2015. Материалы пятнадцатой межвузовской молодежной научной конференции. 2015. С. 91-95.
35. Подлипский И.И., Зеленковский П.С., Кононова Л.М., Хохряков В.Р. Эколого-геохимическая оценка состояния компонентов природной среды особо охраняемых природных территорий на примере национального парка "Смоленское Поозерье"// В сборнике: Экологические проблемы недропользования. Материалы семнадцатой международной молодежной научной конференции. Оргкомитет конференции: Чистяков К.В., Куриленко В.В., Трофимов В.Т., Изосимова О.С., Беляев. А.М., Подлипский И.И., Зеленковский П.С., 2017. С. 59-67.
36. Попов П. А. Андросова Н. В. Содержание тяжелых металлов в мышечной ткани рыб из водоемов бассейна реки Оби. Вестник Томского государственного университета. Биология, 2014, №4 (28). С. 108-122.

37. Прокопьев М. Г., Витухин А. Д. Анализ и рейтинг состояния окружающей среды по регионам ЦФО РФ. Региональные проблемы преобразования экономики, №8, 2019. С. 175-181.
38. Решетникова Н. М. Флора национального парка «Смоленского Поозерья». Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Москва, 2003. С. 15-31.
39. Силкина Н. И., Микряков В. Р. Влияние сублетальных концентраций ионов кадмия на некоторые показатели липидного обмена рыб, 2005. Актуальные проблемы экологии Ярославской области: Материалы Третьей науч.-практич. конференции. Вып. 3. Том 1. С. 284-288.
40. Соловых Г. Н., Минакова В. В., Карнаухова И. В., Павловская В. В. Сравнительное исследование аккумуляции тяжелых металлов двустворчатыми моллюсками семейств *Unionidae* и *Dreissenidae*. Вестник ОГУ, 2009, №6. С. 348-350.
41. Таирова А. Р., Галатова Е. А. Особенность накопления и распределения тяжелых металлов в жабрах рыб различных семейств. Аграрный вестник Урала, 2009, №11 (65). С. 116-118.
42. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы). Астраханский вестник экологического образования, 2013, №1. С. 182-192.
43. Терехова А. В. Эколого-геохимическая оценка компонентов природной среды центральной части национального парка «Смоленское Поозерье». Магистерская диссертация. СПб, 2017. С. 65.
44. Терехова А.В., Подлипский И.И., Зеленковский П.С., Хохряков В.Р. Определение фоновых содержаний тяжелых металлов в почвах и донных осадках центральной части национального парка "Смоленское Поозерье"// В сборнике: экологические проблемы недропользования. Материалы семнадцатой международной молодежной научной конференции. Оргкомитет конференции: Чистяков К.В., Куриленко В.В., Трофимов В.Т., Изосимова О.С., Беляев. А.М., Подлипский И.И., Зеленковский П.С., 2017. С. 67-74.
45. Тиличко Д. Ю. Эколого-геохимическая оценка состояния акватории озера Дго и прилегающих территорий «Национального парка Смоленское Поозерье». Выпускная квалификационная работа. СПб, 2020. С. 50.

46. Филиппов А. А., Голованова И. Л. Раздельное и совместное влияние меди и цинка *in vitro* на активность карбогидраз кишечника пресноводных костистых рыб. Биология внутренних вод, 2010, №1. С. 104-109.
47. Хохряков В. Р., Кремень А. С. Озера Национального парка «Смоленского Поозерья», их гидрологическая характеристика и современное состояние. Научные исследования в Национальном парке «Смоленское Поозерье». Вып. 1 / Под ред. С.М. Волкова. - НИА-Природа, 2003. С. 247-284.
48. Чухлебowa Л. М., Панасенко Н. М. Содержание тяжелых металлов в органах и тканях рыб из приамурских водоемов. Сибирский вестник сельскохозяйственной науки, 2010. № 11 (215). С. 59-64.
49. Шарипова О. А. Особенности распределения тяжелых металлов в организме рыб озера Балхаш. Гидрометеорология и экология, 2014, №2.
50. Шишкунов В. М., Мытарев М. А. Проблемы экологического нормирования и оценки состояния водных экосистем на примере тяжелых металлов. Вестник Волгоградского государственного университета, серия 3, Экономика. Экология, 2010, №2 (17). С. 217-220.
51. Annabi A., Said K., Messaoudi I. Cadmium: bioaccumulation, histopathology and detoxifying mechanisms in fish. American Journal of Research Communication, 2013, Vol 1 (4): pp. 60-79.
52. Aslam S., Yousafzai A. M. Chromium toxicity in fish: A review article. Journal of Entomology and Zoology Studies 5(3). 2017, pp. 1483-1488.
53. Authman M. M. N., Zaki M. S., Khallaf E. A., Abbas H. H. . Use of fish as bio-indicator of the effects of heavy metals pollution. Journal of Aquaculture Research & Development 6. 2015, pp. 328-340.
54. Jezierska B., Witeska M. The metal uptake and accumulation in fish living in polluted waters. In: Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation. Eds.: I. Twardowska et al., 2006, pp. 107-114.
55. Kori-Siakpere O., Ubogu E.O, Oghoghene E. Sublethal haematological effects of zinc on the fresh water fish, *Heteroclinus* spp. (Osteichthyes: Clariidae). Afr. J. Biotechnol., 7. 2008, pp. 2068–2073.
56. Kumar P., Singh A. Cadmium in fish: an overview. Bulletin of Biosciences 1(1), 2010, pp. 41-47.
57. Naz, S., Javed M. Evaluation of Acute Toxicity of Metals Mixture and Bioaccumulation in Freshwater Fish. Bioscience Methods, 4(3). 2013, pp. 11-18.

58. Padrilah S. N., Sabullah. M. K, Shukhor M. Y. A., Yasid N. A., Shamaan N. A., Ahmad S. A.. Toxicity Effects of Fish Histopathology on Copper Accumulation. *Pertanika J. Trop. Agric. Sci.* 41 (2). 2018, pp. 519 – 540.
59. Sfakianakis D.G., Renieri E., Kentouri M., Tsatsakis A. M. Effect of heavy metals on fish larvae deformities: a review. *Environmental Research*, vol. 137, 2015, pp. 246–255.
60. Woody, CA, O’Neal, SL. Effects of copper on fish and aquatic resources. Report, Fisheries Research and Consulting, 2012, 26 p.

Приложения

Приложение 1. Количество отобранных особей с краткой характеристикой.

№	Вид особи	Мышечная ткань (М)/печень (П)	Масса навески* (г)	Объем раствора (мл)	Озеро
1	Лещ	М	7,25	10,00	Дго
2	Лещ	М	10,30	10,00	Дго
3	Лещ	М	10,00	10,00	Дго
4	Лещ	М	7,15	10,00	Дго
5	Лещ	М	10,30	10,00	Дго
6	Плотва	М	10,90	10,00	Дго
7	Плотва	М	5,45	10,00	Дго
8	Плотва	М	6,20	10,00	Дго
9	Густера	М	5,4	10,00	Баклановское
10	Густера	М	7,05	10,00	Баклановское
11	Густера	М	10,85	10,00	Баклановское
12	Окунь	М	10,2	10,00	Букино
13	Окунь	М	8,95	10,5	Букино
14	Окунь	М	10,2	10,00	Букино
15	Окунь	М	10,7	10,00	Букино
16	Окунь	М	10,55	10,00	Букино
17	Окунь	М	10,00	12,6	Букино
18	Окунь	М	8,80	10,00	Букино
19	Окунь	М	8,80	10,00	Букино
20	Окунь	М	10,85	10,00	Букино
21	Окунь	М	10,2	10,00	Букино
22	Окунь	М	10,05	10,00	Букино
23	Плотва	М	6,0	10,00	Букино
24	Плотва	М	6,35	10,00	Букино
25	Плотва	М	6,20	10,00	Букино
26	Плотва	М	6,50	10,00	Букино
27	Плотва	М	10,00	10,00	Букино
28	Плотва	М	10,85	10,00	Букино
29	Плотва	М	8,85	10,00	Букино
30	Плотва	М	8,95	10,00	Букино
31	Плотва	М	7,25	10,00	Букино
32	Плотва	М	7,30	10,00	Букино
33	Плотва	М	9,95	10,00	Букино
34	Плотва	М	10,00	10,00	Букино
35	Плотва	М	8,20	10,00	Букино
36	Густера	М	10,45	10,00	Баклановское
37	Густера	М	10,15	10,00	Баклановское
38	Густера	М	7,60	10,00	Баклановское
39	Густера	М	10,2	10,00	Баклановское
40	Густера	М	10,15	10,00	Баклановское

41	Густера	П	4,25	10,00	Баклановское
42	Окунь	М	10,8	10,00	Букино
43	Окунь	М	10,45	10,00	Букино
44	Окунь	М	10,6	10,00	Букино
45	Окунь	М	10,3	10,00	Букино
46	Окунь	М	10,9	10,00	Букино
47	Окунь	М	10,7	10,00	Букино
48	Окунь	М	10,8	10,00	Букино
49	Окунь	М	10,65	10,00	Букино
50	Окунь	М	10,45	10,00	Букино
51	Окунь	М	7,30	10,00	Букино
52	Окунь	М	10,35	10,00	Букино
53	Окунь	М	10,85	10,00	Букино
54	Щука	М	10,20	10,00	Букино
55	Плотва	М	9,90	10,00	Букино
56	Плотва	М	10,95	10,00	Букино
57	Плотва	М	6,45	10,00	Букино
58	Плотва	М	10,75	10,00	Букино
59	Плотва	М	10,8	10,00	Букино
60	Лещ	М	10,05	10,00	Дго
61	Лещ	М	10,40	10,00	Дго
62	Лещ	М	10,35	10,00	Дго
63	Лещ	М	9,65	10,00	Дго
64	Лещ	М	10,25	10,00	Дго
65	Лещ	М	10,30	10,00	Дго
66	Лещ	М	10,6	10,00	Дго
67	Лещ	М	9,50	10,00	Дго
68	Лещ	П	2,40	10,00	Дго
69	Плотва	М	10,65	10,00	Букино
70	Плотва	М	10,00	10,00	Букино
71	Плотва	М	10,05	10,00	Букино
72	Плотва	М	9,15	10,00	Букино
73	Плотва	М	10,50	10,00	Букино
74	Плотва	М	10,15	10,00	Букино
75	Плотва	М	10,35	10,00	Букино
76	Плотва	М	10,20	10,00	Букино
77	Окунь	М	10,05	10,00	Баклановское
78	Окунь	М	10,00	10,00	Баклановское
79	Окунь	М	10,00	10,00	Баклановское
80	Окунь	М	10,00	10,00	Баклановское
81	Окунь	М	10,10	10,00	Баклановское
82	Окунь	М	10,25	10,00	Баклановское
83	Окунь	М	10,05	10,00	Баклановское
84	Окунь	М	10,10	10,00	Баклановское
85	Окунь	М	10,00	10,00	Баклановское
86	Окунь	М	10,15	10,00	Баклановское
87	Окунь	М	10,15	10,00	Баклановское
88	Окунь	П	25,45	10,00	Баклановское
89	Плотва	М	10,00	10,00	Баклановское
90	Плотва	М	10,00	10,00	Баклановское

91	Плотва	М	10,15	10,00	Баклановское
92	Плотва	М	10,45	10,00	Баклановское
93	Плотва	М	10,00	10,00	Баклановское
94	Плотва	М	10,50	10,00	Баклановское
95	Плотва	М	10,30	10,00	Баклановское
96	Плотва	М	10,30	10,00	Баклановское
97	Плотва	М	10,20	10,00	Баклановское
98	Плотва	М	10,00	10,00	Баклановское
99	Плотва	М	10,00	10,00	Баклановское
100	Плотва	П	11,45	10,00	Баклановское

* - Влажный вес.